

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-71177

(43) 公開日 平成8年(1996)3月19日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

A 6 3 B 37/00

識別記号

L

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平6-215774

(22) 出願日

平成6年(1994)9月9日

(71) 出願人

000183233

住友ゴム工業株式会社

兵庫県神戸市中央区臨浜町3丁目6番9号

(72) 発明者

浜田 明彦

兵庫県加古川市平岡町山之上684-33 城

ノ宮17A402

(72) 発明者

堀内 邦康

兵庫県神戸市灘区城内通2-1-6-114

(74) 代理人

弁理士 青山 葆 (外2名)

(54) 【発明の名称】 塗装ゴルフボール

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、塗料とカバーとの密着性および塗料耐久性の優れた塗装ゴルフボールを提供する。

【構成】 ゴルフボール本体上に塗料を塗装した塗装ゴルフボールであって、該塗料層がカルボジイミド化合物により架橋されたカルボキシル基含有水分散型ポリウレタン塗料から成ることを特徴とする塗装ゴルフボール。

(2)

特開平8-71177

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴルフボール本体上に塗料を塗装した塗装ゴルフボールであって、該塗料層がカルボジイミド化合物により架橋されたカルボキシル基含有水分散型ポリウレタン塗料から成ることを特徴とする塗装ゴルフボール。

【請求項2】 カルボキシル基含有水分散型ポリウレタン塗料へのカルボジイミド架橋剤の添加量が、塗料100重量部に対して0.5～10重量部の範囲である請求項1記載の塗装ゴルフボール。

【請求項3】 プライマー塗料が塗装されるゴルフボールの表面層が、アイオノマー樹脂を主成分とするカバーから成る請求項1記載の塗装ゴルフボール。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はゴルフボール本体上に塗料を塗装した塗装ゴルフボール、特に塗料とカバーとの密着性および塗料耐久性の優れた塗装ゴルフボールに関する。

## 【0002】

【従来の技術および本発明が解決しようとする課題】ゴルフボールは通常、外観を美しく見せるためまたは表面を傷から守るため、塗料が塗装されている。その塗膜は酸化チタン等の顔料を含んだエナメル塗料および顔料を含んでいないクリアー塗料、またはクリアー塗料のみから形成されている。

【0003】従来から、この塗料には有機溶剤系の2液反応型ウレタン系塗料又はプライマーとして一部エポキシ系塗料が常用されている。このタイプの塗料には有機溶剤を用いるため、安全面、作業環境面で問題がある。

【0004】一方、近年、塗料層をクリアー塗料のみで仕上げる、いわゆるノンエナメルタイプのゴルフボールが、その良好な光沢と色調から好まれる傾向にある。しかし、このタイプのゴルフボールは屋外に暴露したときに、日光が塗料層を透過し直接カバーに照射されるため、カバー表面が劣化しカバーと塗料との密着性が低下しやすいという欠点があった。そのため、従来以上に、塗料とカバーとの密着性を向上することが要求されている。

【0005】以上2つの問題点、即ち有機溶剤を使用せず、しかも塗料とカバーとの密着性を向上する方法として、水分散型の高分子ウレタン塗料が提案されている（実公平2-11095号公報）。本実用新案登録によれば有機溶剤の使用に付随する問題を解決し、しかも密着性も向上することから改良効果が認められる。しかし、更に密着性が優れ、また耐久性と強度に優れる塗料が要求されている。加えて、本実用新案登録では、架橋剤として多官能性のエチレンジイミン（アジリジン）化合物が開示され、前記の課題解決にある程度有効であるが充分とは言えず、またエチレンジイミンは変異原性が認められた物

2

質であり使用が制約される。

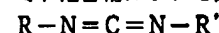
## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明により、前記課題の解決、即ちカバーとの密着性を更に向上させ、かつ強靱な塗膜を形成して、耐久性のより一層優れた塗料層を有するゴルフボールを得るため、鋭意検討した結果、ゴルフボールの塗料層のうち少なくともプライマー層にカルボキシル基含有水分散型ポリウレタン塗料を使用し、これをカルボジイミド化合物で架橋したゴルフボールは、従来型の架橋剤であるエチレンジイミン化合物で架橋する場合に比べて非常に優れた塗料の密着性および耐久性を有することを見出し、本発明を完成した。以下、本発明を詳しく説明する。

【0007】本発明に使用するカルボキシル基含有ポリウレタン水分散型塗料は、特公昭43-9076号公報、特開昭61-36314号公報等に開示されている公知の技術により製造することができる。即ち、ポリヒドロキシル化合物、ポリイソシアネート、活性水素を有する鎖延長剤から、主として直鎖状のポリウレタンを合成する。その際に、そのポリウレタンがイソシアネート基（ $-N=C=O$ ）を有する場合には、イソシアネートと反応性を有する活性水素とカルボキシル基とを有する化合物を有機溶剤、例えばアセトン等の溶液中で反応させ、カルボキシル基を導入する。また、ポリウレタンがヒドロキシル基を有する場合には、イソシアネート基とカルボキシル基とを有する化合物を有機溶剤、例えばアセトン等の溶液中で反応させ、カルボキシル基を導入する。このカルボキシル基をアンモニアまたはアミン類で中和し、これに水を加えた後、有機溶剤を除去して得られる。ここで、ポリイソシアネートとしては、耐候性を考慮して無黄変性の脂肪族または脂環族ポリイソシアネートが望ましい。

【0008】このようなカルボキシル基含有ポリウレタン水分散型塗料は、例えば米国のサンカー社から商品名「サンキュアー776」「サンキュアー895」「サンキュアー11447」「サンキュアー847」「サンキュアー898」等；三洋化成（株）から商品名「ユーコートUWS-140」；大日本インキ（株）から商品名「スペンゾールL-53」、「スペンゾールL-54」、「スペンゾールL-55」、「スペンゾールL-56」等で市販されており、単独またはそれらの組合せにより好適に使用し得る。これらはいずれも固形分が25～35重量%で、ポリウレタン樹脂が水中にコロイド分散した透明塗料である。

【0009】次に水分散型ポリウレタン塗料の架橋剤として使用する、以下の化学式の構造を有するカルボジイミド化合物について説明する。



カルボジイミド化合物は、遊離のカルボキシル基と非常に強い反応性を示し、カルボキシル基と反応してN-アシル尿素を形成し、30～60℃程度の低温で乾燥してポリウレタンを架橋し得る。但し、水系の塗料中ではカルボキ

(3)

特開平8-71177

3

シル基が塩を形成しイオン化しているため、反応はほとんど進行せず、ポットライフが長く、安定である。本発明のカルボジイミド化合物を例示すると、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド、1-エチル-3-(3'-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド等が好適に使用し得る。また、米国ユニオンカーバイド社から商品名「UCAR LNK XL-25SE」「UCAR LNK XL-29SE」で市販されており、これらも好適に使用し得る。

【0010】本発明のカルボジイミド架橋剤の水分散型ポリウレタン塗料への添加量は、塗料100重量部に対して、好ましくは0.5~10重量部、より好ましくは1.0~8重量部の範囲である。0.5重量部より少ないと添加効果が乏しく、10重量部より多くなると架橋が進み過ぎて耐久性(耐クラック性)が低下する。

【0011】本発明のカルボキシル基含有水分散型ポリウレタン塗料には、前記の架橋剤以外に塗装作業性等を改良する目的で、例えばデュポン社製「Zonyl FSO」、アメリカンシアナミド社製「Aerosol OTS」等のレベリング剤; Henkel Diamond Shamrock社製「Foamaster V L」等の消泡剤; Rohm & Haas社製「RM825」等のチキソトロピー付与剤; その他表面改質剤等を適宜添加してもよい。また、着色剤、特に酸化チタン等の白色顔料の水分散体を添加し、エナメル塗料として用いることもでき、この場合には顔料の量は塗膜固形分に対し45~60重量%が適当である。白色顔料が40重量%より少ないと、塗膜隠蔽力が劣る。60重量%を越えると塗膜物性が劣り、好ましくない。配合量は好ましくは50~55重量%である。クリアー塗料の場合、着色剤は基本的には含まれない。

【0012】塗料には、前記成分以外に更に種々の添加剤、希釈剤等が含まれる。添加剤の例としては紫外線防止剤、光安定剤、目止め顔料並びに蛍光材料もしくは蛍光増白剤である。これらの添加剤の配合量は塗料固形分に対し0.1~10重量%である。

【0013】塗料中に配合される蛍光剤や蛍光増白剤はゴルフボールに使用されている一般に公知のものが挙げられる。その具体的な例としては、2,5-ビス[5'-*t*-ブチルベンゾオキシソリル(2)]チオフェン(日本チバガイギー社からユビテックスOBとして市販)、7-(2*h*-ナフトール(1,2-*d*)-トリアゾール-2-*yl*)-3-フェニル-クスリン(サンゾス社からLeucopure EGMとして市販)等が好適であるが、ピアソリン誘導体(モーベイクミカルコーポレーションからPhorwhite K-2002として市販)、オキサゾール系(住友化学社からホワイトフルアーHCS、PCS、Bとして市販)およびヘキストジャパン社からHostalux KCBとして市販の蛍光増白剤が挙げられる。これらの配合量は塗膜固形分に対し0.005~1.0重量%である。

【0014】塗料に配合される希釈剤は水、イソプロピルアルコール等のアルコール類等が挙げられる。希釈剤の配合量は特に限定的ではないが、5~50重量%であ

4

る。

【0015】本発明は前記のように調整される水分散型ポリウレタン塗料をプライマー層として、ゴルフボールに塗装する。塗装方法として、これらに限定されないが、エアガン塗装または静電塗装が適している。

【0016】本発明のプライマー層を塗装するゴルフボールの表面層は、アイオノマーカバー、バラタカバーまたは硬質ゴム質等のいずれでも本発明の塗料を適用し得る。この内、特にアイオノマーカバーのゴルフボールが、アイオノマー自体に遊離のカルボキシル基を含有しているため、優れた密着性を示すために最も適している。これらゴルフボールの表面を、塗料の塗装前に各種の表面処理、例えば酸化、塩素化等による表面活性化を行う事が、優れた塗料の密着性を保持するために望ましい。

【0017】本発明の塗料層の構成は次のようになる。多層塗り仕上げにおいては、1層目のプライマーとして本発明の水分散型ポリウレタン塗料-カルボジイミド架橋剤を用いる以外、即ち2層目より外側には種々のタイプの塗料、例えば2液溶剤型ポリウレタン塗料等を使用し得る。勿論、すべての層を本発明の塗料を用いて仕上げてもよい。また、1層塗り仕上げにおいては、当然、本発明の塗料のみとなる。

【発明の効果】

【0018】本発明によれば、塗料とカバーとの密着性および塗料耐久性の優れた塗装ゴルフボールを提供する。

【0019】(実施例) 本発明を実施例により更に詳細に説明する。本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0020】(実施例1~4および比較例1~3) ポリブタジエンゴムとアクリル酸亜鉛を主成分とし、パーオキサイドで架橋した直径38.5mmφのソリッドコアに、アイオノマー樹脂(ハイミラン#1605/ハイミラン#1706=50/50重量部)および酸化チタン2重量部から成るカバー材を、射出成形法により被覆して、直径42.8mmφのゴルフボールを得た。このゴルフボールに酸化等の表面処理を施した後、表1および表2に示す塗料をエアースプレーガンにより塗料膜厚が10~15μmとなるように調節し塗装した。各層の塗料はそれぞれ40℃で24時間乾燥し、またスタンプをそれぞれプライマー塗料上に施した。(水分散型塗料)

サンキュアー776: サンカー社製カルボキシル基含有水分散型ポリウレタン塗料(固形分35wt%, 粘度100~200 cps, pH9~10, 100%モジュラス80kgf/cm<sup>2</sup>)

サンキュアー11447: サンカー社製カルボキシル基含有水分散型ポリウレタン塗料(固形分30wt%, 粘度50cps, pH9~10, 100%モジュラス420kgf/cm<sup>2</sup>)

スベンゾールL-54: 大日本インキ(株)製カルボキシル基含有水分散型ポリウレタン塗料(固形分32wt%, 粘度10

(4)

特開平8-71177

5

6

00cps、pH7.5~9.0、100%モジュラス210kgf/cm<sup>2</sup>)なお、前記100%モジュラスは乾燥塗膜物性である。

(実施例架橋剤)

UCARLNL XL-29SE:ユニオンカーバイド社製多官能カルボジイミド(固形分(有効成分)50wt%、酢酸エチルに溶解)

(比較例架橋剤)

XAMA-7:バージニア・ケミカル社製多官能アジリジン化合物(100%活性、成分:ペンタエリスリトールトリス-

\*(β-アジリジニル)プロピオネート)

(その他添加剤)

Zonyl FSO:デュポン社製塗料レベリング剤

得られたゴルフボールを室温で2週間保管した後、耐候テスト後密着性テスト、耐摩耗試験および耐クラック試験を行った。その結果を同じく表1および表2に示した。

【0021】

【表1】

表1

| 品 名                         |              | 実施例1    | 実施例2    | 実施例3    | 実施例4    |
|-----------------------------|--------------|---------|---------|---------|---------|
| 第1<br>プライ<br>マー<br>塗料<br>組成 | サンキュア-776    | 70      | 70      | 70      | -       |
|                             | サンキュア-11447  | 30      | 30      | 30      | -       |
|                             | スベンゾールL54    | -       | -       | -       | 100     |
|                             | UCARLNL 29SE | 4.0     | 6.0     | 4.0     | 4.0     |
|                             | XAMA-7       | -       | -       | -       | -       |
| 組成                          | Zonyl FSO    | 0.1     | 0.1     | 0.1     | 0.1     |
|                             | 純水           | 10      | 10      | 10      | 20      |
| トップ<br>クリア<br>ー<br>塗料<br>組成 | サンキュア-776    | 20      | 20      |         |         |
|                             | サンキュア-11447  | 80      | 80      |         |         |
|                             | UCARLNL 29SE | 4.0     | 4.0     | *       | *       |
|                             | Zonyl FSO    | 0.1     | 0.1     |         |         |
|                             | 純水           | 15      | 15      |         |         |
| 耐天テスト後                      | 残存ボール目数      | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 |
| バインダー密着性                    | 判定           | 優       | 優       | 優       | 優       |
| 耐摩耗性                        | 摩耗量(mg/個)    | 8       | 7       | 9       | 8       |
|                             | 摩耗後外観        | 優       | 優       | 優       | 優       |
| 耐クラック性                      | ハンマリング後外観    | 微小クラック  | 微小クラック  | 微小クラック  | 微小クラック  |
|                             | 判定           | 優       | 優       | 優       | 優       |

\*有機溶剤系2液反応型ポリウレタンクリアーペイント:水酸基価が約180のポリエステルポリオール樹脂を基剤とし、これにヘキサメチレンジイソシアネートのビュレット変性体の硬化剤を[NCO]/[OH]=1.2の割合で混合して得られる塗料。

【0022】

【表2】

(5)

特開平8-71177

7

8

表2

| 品 名                         |              | 比較例1   | 比較例2   | 比較例3   |
|-----------------------------|--------------|--------|--------|--------|
| 第1<br>プライ<br>マー<br>塗料<br>組成 | サンキュア-776    | 70     | 70     |        |
|                             | サンキュア-11447  | 30     | 30     |        |
|                             | スベンゾールL54    | —      | —      |        |
|                             | UCARLAK 29SE | —      | —      | **     |
|                             | XAMA-7       | —      | 3.0    |        |
| 組成                          | Zonyl FSO    | 0.1    | 0.1    |        |
|                             | 純水           | 10     | 10     |        |
| トップ<br>クリア<br>ー<br>塗料<br>組成 | サンキュア-776    |        |        |        |
|                             | サンキュア-11447  |        |        |        |
|                             | UCARLAK 29SE | *      | *      | *      |
|                             | Zonyl FSO    |        |        |        |
|                             | 純水           |        |        |        |
| 耐天テスト後                      | 残存ボール目数      | 50/100 | 60/100 | 20/100 |
| ペイント密着性                     | 判 定          | 良～不良   | 良～不良   | 不良     |
| 耐摩耗性                        | 摩耗量(mg/個)    | 20     | 15     | 25     |
|                             | 摩耗後外観        | 良～不良   | 良      | 不良     |
| 耐クラック性                      | ハンマリング後外観    | 微小クラック | 小クラック  | 中クラック  |
|                             | 判 定          | 優      | 良      | 良～不良   |

\*有機溶剤系2液反応型ポリウレタンクリアーペイント：水酸基価が約180のポリエステルポリオール樹脂を基剤とし、これにヘキサメチレンジイソシアネートのビューレット変性体の硬化剤を[NC O] / [OH] = 1.2の割合で混合して得られる塗料。

\*有機溶剤型エポキシクリアーペイント：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（例えば、エピコート1001(油化シェル製)）とポリアミド硬化剤とから得られる塗料。

【0023】表1および表2から明らかなように、本発明のゴルフボールは優れたゴルフボール表面への塗料密着性を示すとともに、塗料の耐摩耗性、耐クラック性等の耐久性も良好な水準であった。

【0024】（耐候テスト後密着性テスト）ウェザオメーターで100時間処理後、45m/secのスピードで衝撃板に100回衝突させ、次いでJIS K-5400に準じてゴバン目剥離テストを行った。

（耐摩耗試験）内容量3リットルのボールミルにゴルフボールを5個、バンカー用の砂を500gおよび水1リットルを入れて1時間ミリングし、砂による摩耗減量および表面の傷付き度合を調べた。なお、本評価は第1塗装後に実施した。

（耐クラック試験）ゴルフボールを45m/secのスピードで衝撃板に100回衝突させた時の塗料クラック状態により判定した。